

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-070038

(43)Date of publication of application : 11.06.1981

(51)Int.Cl.

C08L 9/02

C08K 5/17

(21)Application number : 54-146091

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1979

(72)Inventor : MAEDA AKIO

(54) OIL-RESISTANT RUBBER COMPOSITION WITH HIGH RESISTANCE TO RANCID GASOLINE**(57)Abstract:**

PURPOSE: An acrylonitrile-butadiene copolymer rubber is combined with a specific liquid polymer and an antiaging agent and they are vulcanized with sulfur to prevent the hardening-type deterioration caused by rancidified gasoline without damages to heat resistance, gasoline resistance and cold resistance.

CONSTITUTION: Said composition comprises (A) 50W95pts.wt. of copolymer rubber composed of 20W80wt% of butadiene and/or isoprene, 10W50wt% of acrylonitrile, and 0W60wt% of α,β -monoethylenically unsaturated carboxylic acid or its ester, (B) 5W50pts. of a liquid polymer of a number-average molecular weight of 500W10,000 composed of 30W80wt% of butadiene and/or isoprene, 10W50wt% of acrylonitrile and 0.1W20wt% of α,β -monoethylenically unsaturated carboxylic acid, (C) a sulfur vulcanizer and (D) a p-phenylenediamine antiaging agent with a solubility of less than 1g/100ml of n-hexane at 20° C, preferably by 1W10pts. per 100pts. of the total of A and B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-70038

⑤ Int. Cl.³

C 08 L 9/02

C 08 K 5/17

識別記号

庁内整理番号

6779-4 J

6911-4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月11日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物

横浜市港北区太尾町873

⑪ 出 願 人

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6
番1号

⑫ 特 願 昭54-146091

⑫ 出 願 昭54(1979)11月13日

⑫ 発 明 者 前田明夫

明 細 書

1. 発明の名称

耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ブタジエンおよび/またはイソブレン 20～80重量部、アクリロニトリル 10～50重量部および α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび/または該カルボン酸 0～60重量部からなる共重合体ゴム 50～95重量部、(2) ブタジエンおよび/またはイソブレン 30～80重量部、アクリロニトリル 10～50重量部および α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸 0.1～2.0重量部からなり、数平均分子量が500～10,000である液状重合体 5～50重量部と付随物および/または付随物と体よりなる加硫剤および(3) 20℃の n -ヘキサンに対する溶解度が1g/100ml以下の p -フェニレンジアミン系老化防止剤を含む耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物に関し、さらに詳しくは、ブタジエンおよび/またはイソブレン、アクリロニトリル、および必要に応じて、 α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび/または該カルボン酸を共重合して得られる共重合体ゴムと、ブタジエンおよび/またはイソブレン、アクリロニトリル、および α , β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる液状重合体と、硫黄および/または硫黄供与体よりなる加硫剤、および特定の p -フェニレンジアミン系老化防止剤を含む耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物に関するものである。

近年の大気環境改善の社会的要請の結果実施されるに至つた乗用車の排出ガス規制に伴うエンジンの改良などにより、耐熱性、耐ガソリン(油)性、耐寒性を同時に満足する合成ゴムを用いた重要保安部品が数多く新規に乗用車に採用装層されている。既存の合成ゴムのうち、アクリロニトリル-

ブタジエン共重合体ゴム（以下NBRと称することがある）は諸特性のバランスのとれた優れた合成ゴムとして、ホース、ガスケット、オーリングおよびオイルシート等の用途に広く使用されている。

また、乗用車の排出ガス規制に伴うエンジンの改良などにより、エンジンまわりの雰囲気は従来と比較し高温になる傾向にあり、ガソリンが劣化して酸敗ガソリンを生ずるという問題が起つている。ところで、NBRは耐ガソリン性には優れているが劣化した酸敗ガソリンと接触することにより硬化型劣化を生じるので、NBRを素材とした乗用車の装飾部品は長期にわたりその機能を保ち得なくなるという危険性をはらんでいる。

従つて本発明の目的はNBRが保有している耐熱性、耐ガソリン（油）性、耐寒性を犠牲にすることなく、酸敗ガソリンによる硬化型劣化を防止した耐油性ゴム組成物を提供することにある。

本発明のこの目的は、ブタジエンおよび／またはイソブレン、アクリロニトリルおよび必要に応

- 3 -

くは20～45重量部および α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸0.1～20重量部、好ましくは0.5～1.5重量部からなり、数平均分子量が500～10,000である液状重合体5～50重量部と、硬質および／または硬質供与体よりなる加硫剤、および20℃のn-ヘキサンに対する溶解度が1g/100ml以下のp-フェニレンジアミン系老化防止剤を使用することによつて、その目的が達成される。

本発明に使用する共重合体ゴムは、ブタジエンおよび／またはイソブレン、アクリロニトリル、および必要に応じて α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび／または該カルボン酸を共重合することによつて得られる。

α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸-

- 5 -

特開昭56-70038 (2)

じて α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび／または該カルボン酸を共重合して得られる共重合体ゴムと、ブタジエンおよび／またはイソブレン、アクリロニトリル、および α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる液状重合体と、硬質および／または硬質供与体よりなる加硫剤、および20℃のn-ヘキサンに対する溶解度が1g/100ml以下のp-フェニレンジアミン系老化防止剤を含む組成物によつて達成される。

すなわち、本発明はブタジエンおよび／またはイソブレン20～80重量部、好ましくは25～75重量部、アクリロニトリル10～50重量部、好ましくは15～45重量部および α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび／または該カルボン酸0～60重量部、好ましくは0～50重量部を共重合して得られる共重合体ゴム50～95重量部、ブタジエンおよび／またはイソブレン30～80重量部、好ましくは40～75重量部、アクリロニトリル10～50重量部、好まし

- 4 -

くは2-シアノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル等が挙げられ、好ましいのは、アクリル酸エチルおよびアクリル酸-n-ブチルである。 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等が挙げられる。 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび／または該カルボン酸を共重合することにより、NBRの耐酸敗ガソリン性が改良されるが、60%を超えると耐寒性、耐圧縮永久ひずみ性および他の物性が低下するので好ましくない。

本発明に使用する液状重合体はブタジエンおよび／またはイソブレン、アクリロニトリル、および α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を共重合することによつて得られる。 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、およびイタコン酸等が挙げられる。その重合割合は0.1～20重量部であり、0.1重量部未満では耐酸敗ガソリン性が改

- 6 -

善されず、また、20重量部を超えると他の物性が低下するので好ましくない。

本発明における共重合体ゴムおよび液状重合体は、乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合のいずれの重合方法にても得られるが、乳化重合が工業的に有利であり好ましい。

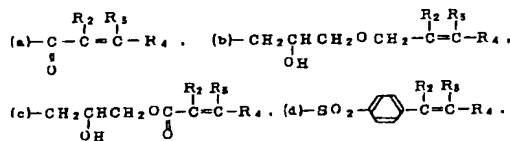
また、共重合によつて得られる共重合体ゴムのムーニー粘度〔ML₁₊₄、100℃〕は10~150であり、好ましくは30~80、液状重合体の数平均分子量は500~10,000であり、好ましくは1,000~5,000である。

本発明のゴム組成物は共重合体ゴム50~95重量部と液状重合体5~50重量部よりなるが、液状重合体が5重量部未満では耐酸敗ガソリン性が改善されず、50重量部を超えると組成物の粘度が低下して他の物性に悪影響を及ぼすので実用上好ましくない。

本発明の目的を達成するには共重合体ゴムおよび液状重合体に硫黄系加硫剤を配合して加硫しなければならない。一般のNBRと同様、本発明の

- 7 -

の構造式



を有し、Zは次の構造式、 $\text{---N---C---C---C---R}_5$ を有する基であり、R₁~₅は水素、炭素原子数1~4個のアルキルおよびアルコキシ基からなる群から選ばれる。)で表わされるp-フェニレンジアミン系老化防止剤である。具体的には、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-トリル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-β-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-β-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)マレイミド、3-N-(4'-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-N-(4'-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-(p-アニリノフェニル)-p-ビニルベンゼンスルホンアミド、N-(2-プロベニリデン)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(2-メチル-2-プロベニリデン)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン等が挙げられ、単独あるいは混合して使用しても良い。又これらの老化防止剤のうちで共重合性のあるものは、本発明で使用する共重合体ゴムに共重合させて含ませることができる。

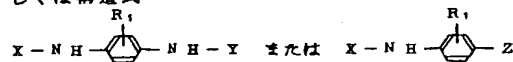
- 9 -

特開昭56-70038 (3)

共重合体ゴムおよび液状重合体も過酸化物加硫は可能であるが、耐酸敗ガソリン性に劣る為、過酸化物加硫は避けねばならない。

本発明に使用される硫黄および/または硫黄供与体はNBRに通常使用されている硫黄系加硫剤で良く、硫黄供与体としてはモルホリン・ジスルフィド、2-(4-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール、テトラメチルチウラム・ジスルフィド、テトラエチルチウラム・ジスルフィド、ジペンタメチレンチウラム・テトラスルフィド等のチウラム化合物；アルキルフェノールジスルフィド、高分子多硫化物等が挙げられる。

本発明に使用する老化防止剤は20℃のn-ヘキサンに対する溶解度が1g/100ml以下のp-フェニレンジアミン系老化防止剤である。好ましくは構造式



(式中Xはフェニル、アルキル置換フェニル、ナフチル基からなる群から選ばれ、YはXまたは次

- 8 -

3-N-(4'-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-N-(4'-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-(p-アニリノフェニル)-p-ビニルベンゼンスルホンアミド、N-(2-プロベニリデン)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(2-メチル-2-プロベニリデン)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン等が挙げられ、単独あるいは混合して使用しても良い。又これらの老化防止剤のうちで共重合性のあるものは、本発明で使用する共重合体ゴムに共重合させて含ませることができる。

本発明の目的を達するには老化防止剤としてp-フェニレンジアミン系老化防止剤が必須成分であるが、さらに、他の老化防止剤を耐酸敗ガソリン性を阻害しない範囲で併用することも可能である。

本発明におけるp-フェニレンジアミン系老化防止剤の使用量は共重合体ゴムおよび液状重合体100重量部当たり0.5~20重量部、好ましく

- 10 -

は1~10重量部である。

本発明の耐油性ゴム組成物は、ブタジエンおよび/またはイソプレン、アクリロニトリル、および必要に応じて、 α 、 β -不飽和-モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび/または該カルボン酸を共重合して得られる共重合体ゴムと、ブタジエンおよび/またはイソプレン、アクリロニトリル、および α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる液状重合体と、硫黄および/または硫黄供与体よりなる加硫剤、パーフェニレンジアミン系老化防止剤、並びに必要に応じて、加硫促進剤、加硫助剤、補強剤、充填剤、可塑剤および老化防止剤等の通常のゴム用配合剤、あるいはNBR等のゴムをロールまたはバンバリーミキサーのような通常の混合機により混合することによつて調製される。

このゴム組成物を加熱することによつて耐酸敗ガソリン性に優れたゴム加硫物が得られる。

本組成物の用途は特に限定されないが、加硫物は耐酸敗ガソリン性に優れているので、ガソリン

特開昭56-70038 (4)

と接触するゴムホース内面材料あるいはダイヤフラム用途等に応用した場合に顕著な効果を発揮する。

また、一般のゴムホース内面材料には、ゴムと共に種々の配合剤が添加・使用されているが、配合剤によつてはガソリンと接触することにより、ガソリンに溶解し抽出される成分もあり、乗用車に装着された場合には燃料ポンプが詰まるという危険性をはらんでいるが、驚くべきことに、本発明で得られるゴム加硫物はガソリンによる抽出物が少なく、燃料ホース内面材料として特に優れている。

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

公知の乳化重合法により共重合して得られた第1表記載の共重合体ゴムおよび液状重合体を下記配合処方に従つて他の配合剤とともに冷却ロールで混合し、ゴム配合物を得、これを160℃で20分間加熱することによつて加硫物を調製した。加硫物の特性測定はJIS K-6301に準じた。

-11-

なお、酸敗ガソリンの調合はゼネラルモーターズ社 (General Motors Corporation) 操作基準 [OP-9308 (1966)] に準じて市販レギュラーガソリンを用い、紫外線を断続2週間照射することによつて行なつた。得られた酸敗ガソリンの過酸化価をユニバーサルオイルプロダクト社 (Universal Oil Products Company) の試験法 (UOP 試験法 33-59) に従つて求めたところ 24.1 グラム当量/1000gであつた。この酸敗ガソリンに厚み2mm、長さ30mm、幅20mmの加硫物を浸せきし、60℃の雰囲気中で72時間放置した後、60℃で一昼夜真空乾燥し、耐酸敗ガソリン性は180度折り曲げによる亀裂発生の観察により評価した。

以上の結果を第1表に示す。

-13-

-12-

配 合 処 方	(重量部)
共重合体ゴムと液状重合体との混合物 (第1表参照)	100
ステアリン酸	1
酸 化 亜 鉛	5
硫 黄	0.5
FEF カーボンブラック	40
BRP	50
ジ-(ブキシ・エトキシ・エチル)アジレート(可塑剤)*1	20
テトラメチルチウラムジスルフィド**2	2
シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド**3	1
N,N'-ジ- β -ナフチル- ρ -フェニレンジアミン**4	2
*1 Thiokol 社製品	Thiokol TP-95
*2 大内新興化学工業社製品	ノクセラ T T
*3 "	" C Z
*4 "	ノクラック White

-14-

第 1 表

試験項目	試験番号	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
共重合体ゴム	部数	100	80	100	80	80	80
共重合体ゴム組成 重量%							
ブタジエン	67	67	36	36	36	38	39
アクリロニトリル	33	33	33	33	33	33	33
α,β-エタレン性不飽和カルボン酸エステル	0	0	0	31	31	29	28
共重合体 ^{a1}	部数	0	20	0	20	20	20
常態物性							
引張強さ (kg/cm ²)	165	165	171	129	134	128	128
伸び (%)	310	310	270	410	420	420	420
ひたさ (JIS)	70	70	69	61	60	60	60
JIS規格値C 炭素試験							
40℃, 48時間後、体積変化率	+355	+328	+236	+217	+186	+165	+165
クーラン T ₁₈ (V)	-38	-35	-30	-28	-21	-24	-24
耐摩耗ガソリン性	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生

^{a1} 炭状重合体は組成が、ブタジエン55重量%、アクリロニトリル42重量%、α,β-エタレン性不飽和カルボン酸エステル3重量%で、数平均分子量1890である。

実施例 3

ブタジエン37重量%、アクリロニトリル33重量%、アクリル酸ブチル30重量%の三元共重合体ゴムに第3表に示す炭状重合体とを実施例1の配合処方および加硫条件に従って調製した加硫物について実施例1と同様に耐摩耗ガソリン性を評価した。結果を第3表に示す。

第 3 表

試験項目	試験番号	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19
共重合体ゴム	部数	100	80	90	60	80	70	70	70
炭状重合体	部数	0	20	10	40	20	30	30	30
炭状重合体組成 重量%									
ブタジエン	57	55	55	45	54	55 ^{a2}	53		
アクリロニトリル	43	42	42	40	43	41	42		
α,β-エタレン性不飽和カルボン酸	—	(アクリル酸)	(アクリル酸)	(アクリル酸)	(アクリル酸)	(アクリル酸)	(アクリル酸)		
数平均分子量	1950	1890	1890	1910	5800	1870	2070		
常態物性									
引張強さ (kg/cm ²)	169	131	149	113	128	123	119	124	
伸び (%)	270	410	550	480	400	370	440	380	
ひたさ (JIS)	69	60	64	53	61	63	57	58	
耐摩耗ガソリン性	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	

^{a2} ブタジエンのかわりにイソプレンを用いた。

特開昭56-70038 (5)

実施例 2

共重合体ゴム中のアクリロニトリルの重量%を一定にしたブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸ブチル三元共重合体ゴムについて、実施例1と同様の試験を行なった。結果を第2表に示す。

第 2 表

試験項目	試験番号	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
共重合体ゴム	部数	80	80	80	80	80
共重合体ゴム組成 重量%						
ブタジエン	72	55	37	21	9	
アクリロニトリル	28	28	28	28	28	
アクリル酸ブチル	0	17	35	51	63	
炭状重合体 ^{a4}	部数	20	20	20	20	20
常態物性						
引張強さ (kg/cm ²)	141	138	122	113	107	
伸び (%)	450	420	380	330	300	
ひたさ (JIS)	60	62	63	63	64	
-30℃衝撃ぜい化試験	破壊なく合格	破壊なく合格	破壊なく合格	破壊なく合格	破壊なく合格	
耐摩耗ガソリン性	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	亀裂発生	

^{a4} 炭状重合体は組成が、ブタジエン57重量%、アクリロニトリル39重量%、アクリル酸4重量%で、数平均分子量が2040である。

実施例 4

ブタジエン59重量%、アクリロニトリル41重量%の共重合体ゴム（日本ゼオン社製品 ニボル 1041）80重量部に実施例1で使用した炭状重合体20重量部とを下記の配合処方に従い、冷却ロール上で配合組成物を調製し、これを160℃で所定時間、加圧、加熱することによって加硫物を調製し、下記の試験を行なった。結果を第4表に示す。

特開昭56-70038(6)

第 4 表

配 合 処 方

実 験 番 号	20	21	22	25	24
共重合体ゴムと液状重合体との混合物	100	100	100	100	100
ステアリン酸	1	1	1	1	1
酸化亜鉛	5	5	5	5	5
硫 黄	0.5	1.5	-	-	-
FEP カーボンブラック	40	40	40	40	40
SRF	50	50	50	50	50
ジ-(ブトキシ・エトキシ・エチル)アジペート(明細書)	20	20	20	20	20
テトラメチルチウラムジスルフィド	2	-	1.5	-	-
シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド	1	-	-	-	-
ジベンゾチアジルスルフィド ^{*8}	-	1.5	-	-	-
1,3-ジフェニルジアミン ^{*9}	-	0.5	-	-	-
モルホリンジスルフィド ^{*10}	-	-	1.5	-	-
ジタミルパーオキサイド ^{*11}	-	-	-	3.75	3.75
N,N'-ジ-β-ナフチル-β-フェニルジアミン	2	2	2	-	2

*8 大内新興化学工業社製品 ノクセラー DM

*9 " " D

*10 " " パルノフタ R

*11 日本油協社製品 パークミル D-40

-19-

配 合 処 方

	(重量部)
共重合体ゴムと液状重合体との混合物	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
硫 黄	0.5
FEPカーボンブラック	40
テトラメチルチウラムジスルフィド	2
シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド	1
老化防止剤(第5表参照)	2

-21-

試験項目	本 発 明 例			比 較 例	
	20	21	22	25	24
加 硫 時 間 分	20	20	20	40	40
常 態 物 性					
引張強さ (kg/cm ²)	133	142	135	145	131
伸 び (%)	490	450	480	410	520
かたさ (JIS)	63	65	64	62	60
耐酸敗ガソリン性	← 亀裂発生なし →			折れ	亀裂発生

実 施 例 5

ブタジエン59重量部、アクリロニトリル41重量部の共重合体ゴム(日本ゼオン社製品 ニポール 1041) 80重量部に実施例1で使用した液状重合体20重量部とを下記の配合処方に従い、冷却ロール上で配合物を調製し、これを160℃で20分間加圧、加熱することにより加硫物を調製し、耐酸敗ガソリン性試験を行った。結果を第5表に示す。

-20-

第 5 表

試験項目	実験番号	比較例			本発明例						比較例
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	
老化防止剤		フェニール-β-ナフタレンシン	4-(6-第三ブチル-3-メチルフェノキシ)ベンゾ酸	2-メルカプトベンズ酸	N,N'-ジフェニル-β-ナフタレン-α,α'-ジフェニルジエーシン	N,N'-ジ-β-ナフタレン-α,α'-ジフェニルジエーシン	混合ジアリール-β-フェニルジエーシン	N-(4-フェニル-2-エチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンゾイル)フェニル-2-ヒドロキシベンゾイル	3-N-(4-フェニル-2-エチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンゾイル)フェニル-2-ヒドロキシベンゾイル	3-N-(4-フェニル-2-エチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンゾイル)フェニル-2-ヒドロキシベンゾイル	N-イソプロピル-N'-フェニル-β-ナフタレン-α,α'-ジフェニルジエーシン
α-ヘキサンへの溶解度 (20℃) g/100ml		0.52	0.01以下	0.02	0.22	0.05	0.05	0.01以下	0.01以下	0.01以下	1.08
物理物性											
引張強さ (kg/cm ²)		225	212	216	214	200	191	231	209	219	225
伸び (%)		620	600	590	590	580	570	600	590	630	620
かさ JIS		60	60	60	60	61	61	59	61	60	60
耐酸敗ガニン性		← 亀裂発生 →				← 亀裂発生なし →					亀裂発生

実験番号	大内新興化学工業社製品	ノタラフタ D
25	"	300
26	"	MBZ
27	"	DP
28	"	White
29	"	#600
30	"	810-NA
34	"	

实施例 6

ブタジエン 5 1 重量%, アクリロニトリル 5 3 重量%, アクリル酸 γ -ブチル 3 6 重量%の三元共重合体ゴム 8 0 重量部に実施例 1 で使用した液状重合体 2 0 重量部とを実施例 5 と同じ配合方法で得た加硫物について同様の試験を行なった。結果を第 6 表に示す。

特開昭56-70038 (S)

第 6 表

試験項目	実験番号	比較例			本発明例						比較例	
		35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
老化防止剤		フェニル- ナフタレン エーテル	4,4'-チオビス- (6-メチル- 3-ブチル- 5-メチルフェ ノール)	2-メルカプ トベンゾイ ドゾールの 亜鉛塩	N,N'-ジ フェニル- エーテル- ジフェニル アミン	N,N'-ジ フェニル- エーテル- ジフェニル アミン	混合ジアリ ール- エーテル ジフェニル アミン	N-(4-ア ミロキシ ル)メチル アミド	3-N-(4- アミロキシ ル)メチル アミド	3-N-(4- アミロキシ ル)メチル アミド	N-1ソプロ ピル-N- フェニル- ジフェニル アミン	アルキル化 ジフェニル アミン ¹²
ニヘキサンへの溶解度 (20℃) g/100ml		0.52	0.01以下	0.02	0.22	0.05	0.05	0.01以下	0.01以下	0.01以下	1.08	22.8
物理物性												
引張強さ (kg/cm ²)		171	142	164	162	159	156	174	167	165	164	165
伸び (%)		470	450	420	450	450	420	440	450	470	460	470
かたさ JIS		74	75	75	74	74	74	72	75	75	75	75
耐酸敗ガソリン性		亀裂発生			亀裂発生せし						亀裂発生	

*12 大内新興化学工業社製品 ノクワイザー ODA

-24-

実施例 7

ブタジエン 59 重量部、アクリロニトリル 41 重量部の共重合体ゴム (日本ゼオン社製品 ニポール 1041) 80 重量部に実施例 1 で使用した液状重合体 20 重量部とを下記の配合処方に従い、配合物を調製し、次いで 155℃ で 20 分間加圧、加熱することにより加硫物を調製し、耐酸敗ガソリン性試験を行なった。

なお、耐酸敗ガソリン性は実施例 1 の方法と共に、酸敗ガソリンに JIS 3 号ダンベル状試験片 (厚み 2 mm) を 60℃ で 7.2 時間浸せきさせた後、酸敗ガソリンを交換しさらに同様の浸せき試験をもう一度繰り返した後、JIS K-6301 の浸せき試験に準じて引張試験を行なった。結果を第 7 表に示す。

配合処方

	(重量部)
共重合体ゴムと液状重合体との混合物	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
硫黄	0.5
MAP カーボン	40
MT "	60
ジ-(ブトキシ・エトキシ・エチル)アジペート	15
テトラメチルチウラムジスルフィド	2
シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド	1
老化防止剤 (第 7 表参照)	3

-25-

-26-

特開昭56-70038(S)

第 7 表

試験項目	試験番号	比較例	本 発 明 例				
		46	47	48	49	50	
老 化 防 止 剤		N-(1- ロビン-N -フェニル -p-フェ ニル)ア ミン	N-(2- メチル-2 -プロペ ニル)- N-フェ ニルア ミン	N-(p- フェニル -フェニル -p-フェ ニル)ア ミン	N-(4- フェニル -フェニル -p-フェ ニル)ア ミン	N,N'-ジ -p-ナフ チル-p- フェニル ジアミン	
N-ヘキサンへの溶解度(20℃) g/100ml		1.08	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.05	
<u>常 態 物 性</u>							
引張強さ (kg/cm ²)		132	142	138	133	134	
伸 び (%)		480	450	490	470	470	
かたさ (JIS)		66	65	65	64	65	
<u>空 気 加 熱 老 化 試 験</u>							
120℃、148時間後							
引張強さ変化率 (%)		+27	+21	+26	+24	+21	
伸び変化率 (%)		-54	-51	-55	-49	-43	
かたさ変化 (ポイント)		+14	+17	+15	+18	+16	
<u>JIS 熱安定性 C 試験</u>							
40℃、48時間後		+18.1	+18.9	+18.6	+18.8	+19.9	
体積変化率 (%)							
<u>耐 酸 腐 蝕 性</u>							
180度折り曲げ試験		亀裂発生	亀裂発生なし				
引張強さ変化率 (%)		-53	-50	-22	-28	-26	
伸び変化率 (%)		-66	-55	-41	-40	-26	
かたさ変化 (ポイント)		-21	-20	-15	-16	-19	

特許出願人 日本ゼオン株式会社
-27-

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.